

УДК 543.422

## АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ge, Bi, Pt и Se В ТЕХНИЧЕСКОМ ОКСИДЕ ГЕРМАНИЯ

Н.И.Петрова, Т.М.Корда, С.В.Коренев, И.И.Новоселов  
Институт неорганической химии СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, 3  
petrova@che.nsk.su

Поступила в редакцию 25 ноября 2003 г.

Разработаны методики атомно-абсорбционного определения Ge (основной компонент) и примесей Bi, Pt и Se в техническом диоксиде германия. С использованием пламени ацетилен-воздух достигнуто относительное стандартное отклонение результатов определения германия  $s_r = 0,006-0,013$  и  $s_r = 0,03 - 0,09$  для висмута. Нижние границы определяемых содержаний Bi, Pt и Se при электротермической атомизации составляют  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  % мас., соответственно.

**Петрова Наталья Ивановна – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.**

**Область научных интересов:** атомно-абсорбционный анализ полупроводниковых материалов, исходных веществ для их синтеза, а также объектов окружающей среды.

**Автор 25 научных работ.**

**Корда Тамара Макаровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.**

**Область научных интересов:** экстракционно-атомно-абсорбционные методы анализа платиновых металлов.

**Автор 106 научных работ.**

**Коренев Сергей Васильевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.**

**Область научных интересов:** синтез новых соединений на основе платиновых металлов.

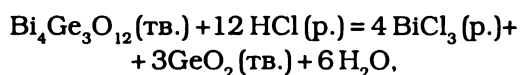
**Автор 100 научных работ.**

**Игорь Иванович Новоселов – ведущий инженер-технолог группы разработки оборудования и технологии выращивания оксидных кристаллов ИНХ СО РАН.**

**Область научных интересов:** разработка и усовершенствование технологий синтеза чистых материалов.

**Автор 4 научных работ.**

При изготовлении оптических элементов из кристаллов ортогерманата висмута ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) до 30 % исходного сырья остается в отходах, которые нужно перерабатывать из-за его высокой стоимости. Извлечение оксида германия из отходов осуществляют по химической реакции:



где тв. – твердое, р. – раствор. Перед дальнейшей очисткой технический диоксид германия, полученный по этой реакции, необходимо контролировать на содержание основы и ряда примесей для получения продукта марки ос.ч., который используется в процессе роста кристаллов ортогерманата висмута требуемого качества.

Для контроля состава технического продукта исследована возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией (ЭТА) проб и разработаны соответствующие методики атомно-абсорбционного анализа технического диоксида германия.

### Пламенное атомно-абсорбционное определение германия

Обычно для определения германия рекомендуется использовать восстановительное пламя ацетилен-динитрооксид [1], поэтому первона-

начально нами была разработана методика определения германия в диоксиде германия с применением данного пламени [2]. Затем, используя спектрофотометр Hitachi Z-8000 с Зеемановской коррекцией фона, мы изучили возможность определения высоких концентраций германия при распылении растворов в обогащенное пламя ацетилен-воздух, учитывая его безопасность и простоту эксплуатации, а также большую стабильность. Проведенные эксперименты показали, что определение германия в достаточно широком интервале концентраций возможно с применением двух видов пламен. Полученные относительные стандартные отклонения единичного определения для различных диапазонов концентраций германия представлены в табл. 1.

Таблица 1

Относительная стандартная погрешность  $s_r$  единичного определения германия в различных пламенах по линии Ge 265,1 нм.

Пламя	Диапазон концентраций, мкг/мл	$s_r$
Ацетилен-воздух	300 – 1500	0,03 – 0,015
Ацетилен-динитрооксид	40 – 500	0,04 – 0,015

Подготовка проб оксида германия к анализу состояла в том, что навески материала 70–90 мг растворяли в 2 н HCl при слабом нагревании в колбах на 50 мл в течение 5 час. Полученные растворы проб анализировали с использованием

растворов образцов сравнения, приготовленных на основе диоксида германия марки ос.ч. с аналогичным способом растворения. Головной раствор образца сравнения содержал 1,4 мг/мл германия. Растворы образцов сравнения с меньшим содержанием германия готовили разбавлением головного раствора 2 н HCl непосредственно перед проведением анализа. Для достижения минимального значения относительного стандартного отклонения результатов определения германия анализировали 5–6 параллельных навесок одного образца. На основании результатов исследований сделан вывод, что использование пламени ацетилен-воздух позволяет получать значения сходимости определений ( $s_r = 0,006-0,013$ ) не хуже, чем для пламени ацетилен-динитрооксид [2].

По результатам анализов реальных проб установлено, что технический оксид германия, полученный из отходов производства кристаллов ортогерманата висмута, содержит 63–66 % германия, от  $n \cdot 10^{-2}$  до 9 мас. % висмута (атомно-абсорбционные определения), (1–3) % кремния, попадающего из абразива, ~0,2 % Al и 0,1 % Ca (атомно-эмиссионный анализ). Требования по примесному составу технического диоксида германия представлены в табл. 2. Содержание ряда примесных элементов контролируется методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Но необходимо еще определение висмута (высокие содержания элемента), селена (предел обнаружения методики атомно-эмиссионного анализа составляет всего ~0,1 %) и платины, попадающей в кристаллы в процессе их роста из материала контейнера.

Таблица 2

Требования к предельному содержанию примесей в техническом диоксиде германия, % мас.

As (окисленный)	As (неокисленный)	Te	Se	Sb	Pt	Bi
2	0,5	0,5	0,5	0,2	0,05	0,5

#### Атомно-абсорбционное определение примесей Bi, Pt и Se в диоксиде германия

Первоначально для определения висмута использовали тот же способ растворения проб, что и для определения германия, т.е. висмут определяли в присутствии значительно более высоких содержаний германия. В связи с расширением круга определяемых примесей мы пришли к иному способу разложения пробы, позволяющему удалять большую часть основы. Для этого использовали свойство германия образовывать летучий тетрахлорид германия с температурой кипения 83,1 °C. Этот способ отгонки основы исполь-

зовался нами ранее [3] при химико-спектральном анализе германата висмута, а также авторами [4] при послойном электротермическом атомно-абсорбционном определении ряда легирующих примесей в пленках и монокристаллах германия. Проведенный пламенный атомно-абсорбционный анализ растворов разложения диоксида германия в концентрированной соляной кислоте показал, что значительная часть германия (~90 %) при нагревании отгоняется. Это позволяет определять примеси в пламени и графитовом атомизаторе из раствора, не содержащего основы, а также дает возможность концентриро-

вания примесей и снижения пределов их обнаружения.

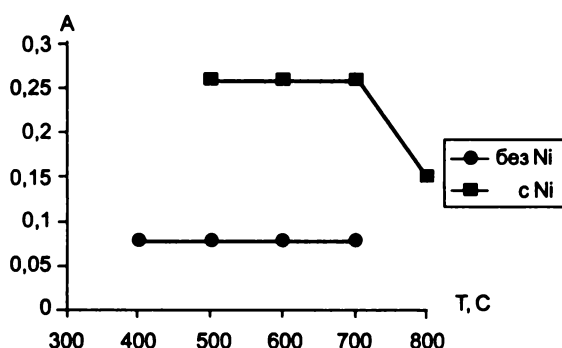
При содержании висмута в пробах от  $10^{-2}$  до 9 мас. % проводили его экспрессное определение в пламени ацетилен-воздух, которое характеризуется лучшей сходимостью по сравнению с ААС-ЭТА методом. Для анализа брали навески пробы ~ 100 мг, заливали ~ 2 мл 8 н хлористоводородной кислоты, добавляли каплю азотной кислоты, растворяли при нагревании на плитке в течение 1,5 час. После растворения добавляли 0,2 мл азотной кислоты и нагревали еще ~ 30 мин, затем упаривали раствор и переводили в 4 мл 2 н HCl. Растворы сравнения готовили в диапазоне 20 - 200 мкг/мл висмута, а затем пробы и растворы сравнения распыляли в пламя ацетилен-воздух. Содержание висмута в растворах проб находилось в интервале 20 – 2000 мкг/мл. При необходимости пробы разбавляли в соответствующее число раз. При содержании висмута менее 10 мкг/мл пробы анализировали с использованием графитового атомизатора. Относительное стандартное отклонение результатов пламенного определения висмута (среднее из трех параллельных навесок) составило 0,08.

В [5] определяли содержание Li, Na и K в германии, помещая 100 мг чистого германия в графитовый атомизатор специальной конструкции. В нашей работе содержание селена, платины и висмута (менее  $10^{-2}$  % мас.) в оксиде германия устанавливали с использованием коммерческого графитового атомизатора из раствора после предварительной отгонки основы.

Прямое определение селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии характеризуется неудовлетворительной сходимостью и высоким пределом обнаружения из-за неконтролируемых низкотемпературных потерь элемента. Для улучшения метрологических характеристик анализа при определении селена предложено использовать

ряд химических модификаторов: например, Cd-Pd [6],  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [7] и др. Нитрат никеля использовался также авторами [8] при определении селена в меди, никеле, теллуре и кадмии после его отделения от основы экстракцией гексеном.

Нами была сделана попытка использовать в качестве химического модификатора азотнокислый палладий, который рекомендуется для определения селена в биологических материалах [9, 10], но это не улучшило результаты определения селена. Эксперименты, проведенные нами по использованию в качестве химического модификатора нитрата никеля, показали улучшение сходимости измерений сигнала селена, а также снижение предела обнаружения ~ в 3 раза (рисунок). Поэтому в дальнейшем селен определяли с использованием данного модификатора. При определении селена в графитовую кювету сначала вводили 20 мкл раствора нитрата никеля (500 мкг/мл), высушивали, затем вводили раствор пробы и определение проводили в температурном режиме, указанном в табл. 3.



Зависимость сигнала поглощения селена от температуры озонения: 1 – без добавления модификатора; 2 – с добавлением нитрата никеля

Выбранные температурные программы для всех определяемых элементов представлены в табл. 3. Для снижения предела обнаружения платину определяли с использованием графитовых трубок с пиролитическим покрытием.

Таблица 3

Условия электротермического атомно-абсорбционного определения примесей в диоксиде германия (время сушки и озонения – 30 с, время атомизации – 10 с)

Элемент	Длина волны, нм	Температура сушки, °C		Температура озонения, °C	Температура атомизации, °C
		Начальная	Конечная		
Se с 10 мкг Ni	196,1	80	120	800	2400
Bi	306,7	80	120	500	2100
Pt	265,9	80	120	900	2900

Для анализа навеску  $\text{GeO}_2$  ~ 50 мг растворяли в 1 мл 8 н HCl при слабом нагревании, затем до-

бавляли 0,2 мл  $\text{HNO}_3$  для более полного разложения пробы и продолжали нагревать в течение

~ 30 мин, упаривая до влажных солей. Объем пробы доводили до 1 мл 2 н  $\text{HNO}_3$ . Анализируемый раствор объемом 20 мкл вводили в графитовую кювету спектрофотометра Hitachi Z-8000 с Зеемановской коррекцией фона и проводили атомно-абсорбционное определение по образцам сравнения, приготовленным растворением металлов марки ос.ч. в соответствующих кислотах. Интервалы концентраций образцов сравнения для Se и Bi составляли 0,02 – 0,2 мкг/мл, для Pt – (0,04 – 0,5) мкг/мл.

Правильность определения примесей Se, Bi, Pt в диоксиде германия проверяли методом “вве-

дено – найдено” и сопоставлением с результатами спектрального анализа. Систематическая погрешность не обнаружена. Достигнутая случайная погрешность определения элементов составила 0,10 - 0,16. Нижние границы определяемых содержаний для Se и Bi – 0,01 мкг/л, Pt – 0,02 мкг/мл или, в пересчете на навеску 50 мг, это будет соответственно  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  % мас.

Разработанные методики используются для контроля технологического процесса получения диоксида германия из отходов производства кристаллов ортогерманата висмута.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия. 1983. 144 с.
2. Корда Т.М. Применение атомно-абсорбционного анализа для определения Ge и Bi в оксидах германия и висмута и отходах производства кристаллов ортогерманата висмута / Т.М.Корда, Н.Ф.Бейзель, Н.И.Петрова, И.И.Новоселов, С.В.Коренев. // Заводская лаборатория. 2000. Т.66, № 9. С.6–9.
3. Юделевич И.Г. Спектральный и химико-спектральный методы анализа германата висмута / И.Г.Юделевич, Л.М.Буянова, Н.И.Петрова, Т.И.Зайцева, и др. // Известия СО АН СССР. 1982. Вып. 5, № 12. С.80 – 84.
4. Юделевич И.Г. Атомно-абсорбционные методы определения легирующих примесей в монокристаллах и пленках германия / И.Г.Юделевич, Т.С.Папина. // Известия СО АН СССР. 1983. Вып. 3, № 7. С.74 – 79.
5. Блинова Э.С. Атомно-абсорбционное определение натрия, калия и лития в германии высокой чистоты / Э.С.Блинова, В.Г.Мискарянц. // 10 конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Нижний Новгород, 1995. С.173.
6. Aller A. Spectral interferences on the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry/ A.Aller, C. Garcia-Olalla. // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 1992. V.7, № 5. P.753–760.
7. Muir M.K. Determination of selenium and tellurium at ultratrace levels in copper by flameless atomic absorption spectrophotometry / M.K.Muir, T.N.Anderseil. // Atomic Spectroscopy. 1982. V.3, № 5. P.149 – 151.
8. Демидова М.Г. Экстракционно – атомно-абсорбционные методы определения селена и теллура в металлах высокой чистоты / М.Г.Демидова, В.Г.Торгов, В.Т.Яценко // Высокочистые вещества. 1996. №1. С.83–91.
9. Van Daal P. Determination of Se in human serum by AAS using electrothermal atomization with longitudinal zeeman – effect background correction or flow injection hydride generation / P.Van Daal, Cauwenberg Van R., H.Rolbereecht, H.Deelstra. // Atomic Spectroscopy. 1995. V.16, № 6. P. 251– 255.
10. Harrison I. Determination of selenium in human hair and nail by electrothermal atomic-absorption spectrometry / I.Harrison, D.Litteohn, G.S.Fell // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1995. Vol.10, № 3. P.215 – 219.

\* \* \* \* \*

#### THE ATOMIC – ABSORPTION DETERMINATION OF Ge, Bi, Pt, Se IN THE TECHNICAL GERMANIUM OXIDE.

N.I.Petrova, T.M.Korda, S.V.Korenev, I.I.Novoselov

*The technique for determination of Ge and impurities of Bi, Pt and Se in the technical germanium oxide is developed. The relative standard deviations of determination Ge in  $\text{GeO}_2$  – (0,006-0,013), Bi – (0,03-0,09) when using air-acetylene flame. The lower limits of the determinable contents are –  $2 \cdot 10^{-5}$  %;  $3 \cdot 10^{-5}$  % and  $2 \cdot 10^{-5}$  % mas. for Bi, Pt and Se, respectively when using graphite furnace with Zeeman background correction.*